

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313777

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.CI.

C08L 23/14
C08F 4/654
C08F210/06
C08F297/08
C08J 5/00

(21)Application number : 11-121396

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : YUKIMASA SHINICHI
ENDO MASAHIKO

KIJIMA MASATO
NAKAGAWA TAKAYUKI

(54) PROPYLENE-BASED COPOLYMER AND MOLDED FORM FROM THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a propylene-based copolymer excellent in the balance between transparency, normal-temperature impact resistance, low-temperature impact resistance, flexibility and blocking tendency.

SOLUTION: This propylene-based copolymer comprises 50-90 wt.% of propylene-ethylene copolymer [A] satisfying the requirements (1)-(3) as described below and 10-50 wt.% of propylene-ethylene copolymer [B] containing 10-25 wt.% of ethylene. (1) The ethylene content (3a) measured by ^{13}C -NMR is 2-10 wt.%, (2) when the main elution peak temperature in temperature-rising partition chromatograph is defined as T_p ($^{\circ}$ C), the amount eluted at $(T_p - 5)^{\circ}$ C to $(T_p + 5)^{\circ}$ C is ≥ 20 wt.%, and (3) the amount eluted in temperature-rising partition chromatograph at $\leq 0^{\circ}$ C (WO) and α satisfy the relationship: $WO \leq ((3+2\alpha)/4)$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-313777
(P2000-313777A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 23/14		C 08 L 23/14	4 F 0 7 1
C 08 F 4/654		C 08 F 4/654	4 J 0 0 2
210/06		210/06	4 J 0 2 6
297/08		297/08	4 J 0 2 8
C 08 J 5/00	C E S	C 08 J 5/00	C E S 4 J 1 0 0
			審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平11-121396

(22)出願日 平成11年4月28日 (1999.4.28)

(71)出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72)発明者 行政 健一
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 遠藤 雅彦
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 木島 正人
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 中川 貴之
千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 100081765
弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレン系共重合体及び該共重合体を成形してなる成形体

(57)【要約】

【課題】 透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスに優れたプロピレン系共重合体を提供する。

【解決手段】 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～90重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 10～50重量%からなるプロピレン系共重合体。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.2～1.0重量%、(2)昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、($T_p - 5$) °C～($T_p + 5$) °Cにおける溶出成分量が20重量%以上、(3)昇温分別クロマトグラフの0 °C以下における溶出成分量(W_0)と α が $W_0 \leq ((3 + 2\alpha)/4)$ を満たす

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～90重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 10～50重量%とからなるプロピレン系共重合体。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.2～10重量%である

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C～ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

【請求項2】 プロピレン系共重合体が、プロピレン及びエチレンを多段で共重合させるプロピレンブロック共重合法により得られたものである請求項1記載のプロピレン系共重合体。

【請求項3】 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～85重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 15～50重量%とからなる請求項1または2記載のプロピレン系共重合体。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.5～9重量%である

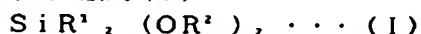
(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C～ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

【請求項4】 上記プロピレン系共重合体における[B]の成分量(β) (重量%)と引張弾性率(TM) (単位: MPa)が下記の関係を満たす請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

$$TM < 2 \times 10^3 \times (\beta)^{-1.7}$$

【請求項5】 請求項2におけるプロピレンブロック共重合法が、(A)マグネシウム化合物、チタン化合物、及び電子供与性化合物を接触、反応させて得られる固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び(C)下記一般式(I)



(式中、R¹は炭素数1～20個の分岐鎖状炭化水素基、又は飽和環状炭化水素基を示し、R²は炭素数1～4個の直鎖状炭化水素基又は分岐鎖状炭化水素基を示す。これらは同一であってもよいし、互いに異なっていてよい。)で表わされる有機ケイ素化合物からなる触媒の存在下、プロピレンとエチレンを多段重合させる製

造方法である請求項2～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

【請求項6】 請求項2におけるプロピレンブロック共重合法が、(A)マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与性化合物及び必要に応じてケイ素化合物の存在下、120°C以上150°C以下の温度にて接触させた後、100°C以上150°C以下の温度にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び必要に応じて(C)第3成分として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、プロピレンとエチレンを多段重合させる製造方法である請求項2～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体からなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロピレン系共重合体及び該共重合体を成形してなる成形体に関し、さらに詳しくは、透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスに優れたプロピレン系共重合体及び該共重合体を成形してなる成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン系樹脂分野においては、高剛性な材料開発が盛んに行われている一方で、より柔らかい軟質材料の開発も注目を集めている。軟質材料としては、柔軟性に優れ、高い透明性を維持しつつ、かつ耐衝撃性にも優れた材料が望まれている。

【0003】 これらの要望に対して、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン等とのランダム共重合体または第一段階でプロピレンの単独重合体または共重合体

を製造し、第二段階でプロピレンと他の α -オレフィンとをランダム共重合して得られるプロピレンブロック共重合体が提案されている。しかしながら、プロピレン単独重合体では、柔軟性、耐衝撃性に劣っており、プロピレンとエチレン等とのランダム共重合体では、透明性に優れるものの、柔軟性、耐衝撃性に劣っている。また、従来のプロピレンブロック共重合体では、結晶相と非晶相が海島構造を発現するため耐衝撃性には優れるが、それぞの成分の屈折率が違うため透明性が低下したり、柔軟性にも劣るといった欠点があった。このように、従来の技術では、透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスに優れたポリプロピレン系重合体は得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスに優れたプロピレン系共重合体及び該共重合体を成形してなる成形体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課

題を解決するために鋭意研究を行った結果、マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び特定の電子供与性化合物からなる固体触媒成分と有機アルミニウム化合物及び特定の有機ケイ素化合物からなる触媒系の存在下、気相重合において高温でコモノマー含量を変化させたプロピレン系共重合体を多段で重合して得られたプロピレン系共重合体が、透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスに優れていることを見出し、これに基づき本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のプロピレン系共重合体及び該共重合体を成形してなる成形体を提供するものである。

1. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～90重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 10～50重量%とからなるプロピレン系共重合体。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.2～10重量%である

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C～ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

2. プロピレン系共重合体が、プロピレン及びエチレンを多段で共重合させるプロピレンブロック共重合法により得られたものである上記1記載のプロピレン系共重合体。

3. 下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～85重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 15～50重量%とからなる上記1または2記載のプロピレン系共重合体。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.5～9重量%である

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C～ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

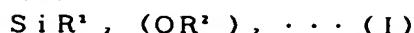
(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

4. 上記プロピレン系共重合体における[B]の成分量(β) (重量%)と引張弾性率(TM) (単位: MPa)が下記の関係を満たす上記1～3のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

$$TM < 2 \times 10^3 \times (\beta)^{-1.1}$$

5. 上記2におけるプロピレンブロック共重合法が、(A)マグネシウム化合物、チタン化合物、及び電子供

与性化合物を接触、反応させて得られる固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び(C)下記一般式(I)



(式中、R¹は炭素数1～20個の分岐鎖状炭化水素基、又は飽和環状炭化水素基を示し、R²は炭素数1～4個の直鎖状炭化水素基又は分岐鎖状炭化水素基を示す。これらは同一であってもよいし、互いに異なっていてもよい。)で表わされる有機ケイ素化合物からなる触媒の存在下、プロピレンとエチレンを多段重合させる製造方法である請求項2～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

10 6. 上記2におけるプロピレンブロック共重合法が、(A)マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与性化合物及び必要に応じてケイ素化合物の存在下、120°C以上150°C以下の温度にて接触させた後、100°C以上150°C以下の温度にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び必要に応じて(C)第3成分として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、プロピレンとエチレンを多段重合させる製造方法である上記2～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体。

20 7. 上記1～4のいずれかに記載のプロピレン系共重合体からなる成形体。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明のプロピレン系共重合体[I]及び該共重合体を成形してなる成形体[I]について詳細に説明する。

【I】プロピレン系共重合体

30 本発明のプロピレン系共重合体は、下記の(1)～(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50～90重量%とエチレン含量が10～25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 10～50重量%からなるプロピレン系共重合体である。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.2～10重量%である

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C～ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

本発明のプロピレン系共重合体は、前記の要件を満たし、該共重合体を成形して得られる成形体の透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びブロッキング性のバランスが優れる。例えば、成形して得られるフィルムは、引張弾性率が1000 MPa以下、ヘイズが15%、さらに好ましくは、引張弾性率が800 MPa～1000 MPa、ヘイズが10%～1%である。他にも、常

温衝撃性、低温衝撃性にも優れ、かつべたつきが少なくプロッキング性にも優れるという利点を有する。

【0007】本発明のプロピレン系共重合体は、プロピレン-エチレン共重合体[A] 50~90重量%とプロピレン-エチレン共重合体[B] 10~50重量%からなる。好ましくは、[A] 50~85重量%と[B] 15~50重量%からなる。[B]が10wt%より少ないと柔軟性及び耐衝撃性が欠ける。また、[B]成分の量が50wt%を超えるとフィルムのプロッキング性及びパウダーの流動性が悪化する。

【0008】本発明のプロピレン系共重合体は、下記の(1)~(3)を満たすプロピレン-エチレン共重合体[A] 50~85重量%とエチレン含量が10~25重量%であるプロピレン-エチレン共重合体[B] 15~50重量%とからなる場合がさらに好ましい。

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.5~9重量%である

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C~ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす

さらに、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体[B]は、エチレン含量が10~25重量%であることが必要である。好ましくは、15~25重量%である。

[B]のエチレン含量が10重量%未満では、耐衝撃性が低下し好ましくない。また、25重量%を超えると透明性が低下する。

【0009】なお、本発明のプロピレン系共重合体は、プロピレン及びエチレンを多段で共重合させるプロピレンブロック共重合法により得られたいわゆるプロピレンブロック共重合体であってもよい。次に、各成分について述べる。

(1) プロピレン-エチレン共重合体[A]

本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体[A]は、前記(1)~(3)を満たす。すなわち、

(1) $^{13}\text{C-NMR}$ により測定したエチレン含量(α)が0.2~10重量%、好ましくは0.5~9重量%、さらに好ましくは1~5重量%である。エチレン含量(α)が0.2未満では、ヒートシール性の改良効果が望めない。また10重量%を超えるとフィルムの剛性が満足できないものになる。エチレン含量(α)は実施例「樹脂特性評価法」に記載した $^{13}\text{C-NMR}$ による測定方法により求める。

(2) 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)$ °C~ $(T_p + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する成分量(W_p)が20重量%以上である好ましくは、

$20 \leq W_p$ 、かつ $(80 - 15\alpha) \leq W_p$

であり、より好ましくは、

$30 \leq W_p$ 、かつ $(90 - 12\alpha) \leq W_p$

である。

【0010】 W_p が20重量%未満の場合は、主溶出ピークの鋸が高温側及び/又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分は製膜したフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不充分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

T_p (°C)とは、実施例「樹脂特性評価法」に記載した昇温分別クロマトグラフの測定方法により得られた溶出曲線において、溶出量がピークを示すときの温度をいう。 W_p は得られた溶出曲線から求める。

(3) 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する成分量(W_0)と α が $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ を満たす。好ましくは、 $W_0 \leq (2 + 2\alpha) / 4$ を満たす。

【0011】 $W_0 \leq (3 + 2\alpha) / 4$ の関係を満たさない場合、製膜したフィルムがべとついたものなり、添加剤、低分子量成分などのブリードによるトラブルが起り易くなり好ましくない。 W_0 は、実施例「樹脂特性評価法」に記載した昇温分別クロマトグラフの測定方法により得られた溶出曲線から求める。また、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体[A]としては、前記の要件のほかに、示差走査型熱量計(DSC)により測定した共重合体の融点(T_m (°C))と α が下記式

(1) の関係を満たしていると好ましく、

$T_m \leq 160 - 5\alpha \dots (1)$

30 さらに好ましくは、

$T_m \leq 160 - 6\alpha \dots (2)$

を満たしている場合である。

【0012】この関係を満たさないと、ヒートシール性が不充分になり易く、またアンチプロッキング性が低下する場合がある。示差走査型熱量計(DSC)による共重合体の融点(T_m (°C))の測定方法としては、バーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定する方法が挙げられる。すなわち、あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気化230°Cで3min溶融した

40 後、10°C/minで20°Cまで降温する。この温度で3min保持した後、10°C/minで昇温させて得られた融解吸熱曲線の最大ピークのピークトップ温度を融点とする方法が挙げられる。

【0013】さらに、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体[A]としては、昇温分別クロマトグラフの主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているため全く無いよりもある程度の量が存在していた方が好ましく、本発明においては[A]における $(T_p + 5)$ °C以上の温度範囲に

50 おいて溶出する量(W_H (重量%))と α が下記の関係

7
を満たしているとさらに好ましい。

0. 1 ≤ WH ≤ 3 α

特に好ましくは、

WH ≤ (3 α - 3)、かつ (3 α - 15) ≤ WH
を満たす。WHは、前記と同様、実施例「樹脂特性評価法」に記載した昇温分別クロマトグラフの測定方法により得られた溶出曲線から求める。

【0014】さらに、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【A】としては、沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 (E (重量%)) が2.5重量%以下であり、かつEとαが下記の関係を満たしていると好ましい。

E ≤ (2 α + 15) / 10

さらに好ましくは、

E ≤ (α + 5) / 5

を満たす。前記の関係を満たすと、製膜したフィルムがべとついたものにならずに好ましい。Eは、1mmφメッシュバスの大きさに粉碎したペレットを円筒ろ紙に3g、抽出溶剤のジエチルエーテルを平底フラスコに160ml入れ、リフラックス頻度を1回/5min程度にして10時間のソックスレー抽出を行い、抽出終了後、ロータリーエバボレーターによりジエチルエーテルを回収し、さらに真空乾燥器により恒量になるまで乾燥して求める。

【0015】さらに、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【A】としては、メルトイントックス (MI (g/10min)) が0.1~200g/10minであると好ましく、1~40g/10minがさらに好ましく、2~20g/10minが特に好ましい。メルトイントックスがこの範囲から外れると成形性が劣ることがある。MI (g/10min) は、JIS K 7210に従い、温度230°C、荷重2160gで測定する。

【0016】さらに、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【A】としては、実施例「樹脂特性評価法」に記載した¹³C-NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標 (P (モル%)) が9.8モル%以上が好ましく、さらに好ましくは9.8.5モル%以上である。立体規則性指標Pが9.8モル%未満であると製膜したフィルムの剛性、アンチブロッキング性が不充分になる場合がある。

【0017】なお、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【A】としては、プロピレンとエチレンを共重合して得られるものであれば、特に制限はないが、プロピレン-エチレンランダム共重合体が好ましい。

【2】プロピレン-エチレン共重合体【B】

本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【B】は、エチレン含量が10~25重量%であることが必要である。好ましくは、15~25重量%である。【B】のエチレン含量が10重量%未満では、耐衝撃性が低下し好ましくない。また、25重量%を超えると透明性が

低下する。共重合体【B】としては、上記の要件に加えて、135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 [η] が0.1~5デシリットル/グラムであると好ましい。

【0018】さらに、本発明においては、上記プロピレン系共重合体における【B】の成分量 (β) (重量%) と引張弾性率 (TM) (MPa) が下記の関係

$$TM < 2 \times 10^3 \times (\beta)^{-1.7}$$

を満たすと製膜して得られるフィルムの柔軟性と透明性のバランスが優れ好ましい。例えば、引張弾性率が1000MPa以下、ヘイズが15%以下のフィルムが得られる。

【0019】特に好ましくは、下記の関係

$$TM < 10^3 \times (\beta)^{-1.6}$$

を満たす。例えば、引張弾性率が1000MPa以下、ヘイズが10%以下のフィルムが得られる。なお、本発明におけるプロピレン-エチレン共重合体【B】としては、プロピレンとエチレンを共重合して得られるものであれば、特に制限はないが、プロピレン-エチレンランダム共重合体が好ましい。

【3】プロピレン-エチレン共重合体【A】、【B】の製造方法

前記プロピレン-エチレン共重合体【A】又は【B】を得る方法としては、例えば、(A) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与性化合物及び必要に応じてケイ素化合物を接触させて得られる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び必要に応じて(C) 第3成分として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、エチレンとプロピレンを共重合させる製造方法が挙げられる。

【0020】好ましくは、(A) マグネシウム化合物、チタン化合物、及び電子供与性化合物を接触、反応させて得られる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び(C) 下記一般式(I)

$$SiR^1_2, (OR^2)_2, \dots (I)$$

(式中、R¹は炭素数1~20個の分岐鎖状炭化水素基、又は飽和環状炭化水素基を示し、R²は炭素数1~4個の直鎖状炭化水素基又は分岐鎖状炭化水素基を示す。これらは同一であってもよいし、互いに異なっていてよい。)で表わされる有機ケイ素化合物からなる触媒の存在下、エチレンとプロピレンを共重合させる製造方法が挙げられる。

【0021】さらに好ましくは、(A) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与性化合物及び必要に応じてケイ素化合物の存在下、120°C以上150°C以下の温度にて接触させた後、100°C以上150°C以下の温度にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び必要に応じて(C) 第3成分として電子供与性化合物からなる触媒の存在下、エチレンとプロピレンを共重合させる製造方法

が挙げられる。

【0022】特に好ましくは、(A)ジアルコキシマグネシウム、エステル化合物、及び下記一般式(I I) $\text{Si}(\text{OR}')_x \text{X}^1 \dots \dots (\text{I I})$

(式中 R' はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示し、 X^1 は塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、 x は 0 ~ 3、0 の間の実数を示す。) で表されるけい素化合物を反応させて得られる反応生成物と、四ハロゲン化チタンを 120 °C 以上 150 °C 以下の温度で反応させて、80 °C 以上 150 °C 以下の温度の炭化水素溶媒で洗浄して得られる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び上記一般式(I) で表わされる有機ケイ素化合物からなる触媒の存在下、エチレンとプロピレンを共重合させる製造方法が挙げられる。

【0023】以下に、前記の各触媒成分及びその調整方法、並びにエチレンとプロピレンの共重合方法等について説明する。

<各触媒成分>

(A) 固体触媒成分

固体触媒成分は、マグネシウム、チタンおよび電子供与体を含有するものであり、以下の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供性化合物および必要に応じてケイ素化合物 (d) からなる固体触媒成分から形成されるものである。

(a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、特に制限はないが、一般式(I I I)

$\text{Mg R}' \text{R}^2 \dots (\text{I I I})$

で表されるマグネシウム化合物を好ましく用いることができる。

【0024】上記の一般式(I I I)において、 R' および R^2 は、炭化水素基、 OR^3 基 (R^3 は炭化水素基) またはハロゲン原子を示す。ここで、 R' および R^2 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、 OR^3 基としては、 R^3 が炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を挙げることができる。また、 R' および R^2 は、同一でも異なってもよい。

【0025】上記の一般式(I I I) で示されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム

ム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソブロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、t-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムプロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムプロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド；ブキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムプロミド、ブキシマグネシウムプロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。

【0026】これらのマグネシウム化合物の中でも、重合活性および立体規則性の面から、マグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。上記のマグネシウム化合物は、金属マグネシウム、またはマグネシウムを含有する化合物から調製することができる。

【0027】一例としては、金属マグネシウムにハロゲンおよびアルコール類を接触させる方法が挙げられる。ここで、ハロゲンとしては、ヨウ素、塩素、臭素、フッ素が挙げられる。なかでも、ヨウ素が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、ブロボノール、ブタノール、シクロヘキサンノール、オクタノール等が挙げられる。

【0028】また、他の一例として、 $\text{Mg}(\text{OR}')_x$ で表されるマグネシウムジアルコキシ化合物 (式中、 R' は、炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基を示す。) にハロゲン化物を接触させる方法が挙げられる。また、マグネシウムジアルコキシ化合物は、ハロゲン化物とあらかじめ接触させておいてよい。上記のハロゲン化物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では、重合活性および立体規則性の面から、四塩化ケイ素が好ましい。上記の R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基、アリール基、ブロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数 1 ~ 10 個のアルキル基が好ましい。

【0029】さらに、マグネシウム化合物は、シリカ、

アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持されていてもよい。以上の、マグネシウム化合物は単独でも用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ヨウ素などのハロゲン、珪素、アルミニウムなどの他の元素を含有してもよく、アルコール、エーテル、エステル類などの電子供与体を含有してもよい。

(b) チタン化合物

チタン化合物としては、特に制限はないが、一般式(I V)

$TiX^1 \cdot (OR^p)_{n-p}$ (IV)

で表されるチタン化合物を好ましく用いることができる。

【0030】上記の一般式(IV)において、 X^1 はハロゲン原子を示し、その中でも塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 R^p は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を含むものであってもよい。好ましくは炭素数1～10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましく、直鎖または分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。 $-OR^p$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 R^p の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -ブロビル基、イソブロビル基、 n -ブチル基、 n -sec-ブチル基、イソブチル基、 n -ベンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。 p は0～4の整数を示す。

【0031】上記の一般式(IV)で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ- n -ブロボキシチタン、テトライソブロボキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、ブロボキシチタントリクロリド、 n -ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリブロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソブロボキシチタンジクロリド、ジ- n -ブロボキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジブロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソブロボキシチタンクロリド、トリ- n -ブロボキシチタンクロリド、トリ- n -ブトキシチ

タンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどを挙げることができる。これらの中で、重合活性の面から、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(c) 電子供与性化合物

電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、有機酸もしくは無機酸の

10 エステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与性化合物を挙げることができる。前記の有機酸としては、カルボン酸、例えはマロン酸等が挙げられる。

【0032】これらの中では、多価カルボン酸のエステル類が好ましく、さらに好ましくは、芳香族多価カルボン酸のエステル類である。重合活性の面から、特に芳香族ジカルボン酸のモノエステルおよび/またはジエステルが好ましい。また、エステル部の有機基が直鎖、分岐

20 または環状の脂肪族炭化水素が好ましい。具体的には、フタル酸、ナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、インダン-4, 5-ジカルボン酸、インダン-5, 6-ジカルボン酸等のジカルボン酸のメチル、エチル、 n -ブロビル、イソブロビル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ベンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチル

30 ブロビル、1-メチルベンチル、2-メチルベンチル、3-メチルベンチル、4-メチルベンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、2-メチルベンチル、3-メチルベンチル、2-エチルベンチル、3-エチルベンチル等のジアルキルエステルが挙げられる。これらの中では、フタル酸ジエステル類が好ましく、また、エステル部の有機基の炭素数が4個以上の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素が好ましい。

【0033】この具体例としては、フタル酸ジ- n -ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ- n -ヘプチル、フタル酸ジエチルなどを好ましく挙げることができる。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(d) ケイ素化合物

固体触媒成分の調製に、前記(a)、(b)および

(c) 成分に加えて、場合により(d)成分として、下記の一般式(II)、

S i (OR³)_m X¹ . . . (II)

(式中R³はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示し、X¹は塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、mは0~3、0の間の実数を示す。)で表されるケイ素化合物を用いることができる。ケイ素化合物を用いることにより、触媒活性および立体規則性の向上ならびに生成ポリマー中の微粉量の低減が図れることがある。

【0034】上記の一般式(II)において、R³はアルキル基、シクロアルキル基、あるいはアリール基を示す。アルキル基としては、炭素数1~10個のアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、s-e-c-ブチル基、イソブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘブチル基、n-オクチル基、n-デシル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。X¹は塩素、臭素等のハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。mは0~3、0の間の実数を示す。

【0035】上記の一般式(II)で示されるケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、ジブロポキシジクロロシラン、トリブロポキシクロロシランなどを挙げることができる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明の結晶性ポリブロビレンの製造に用いられる

(B) 有機アルミニウム化合物としては、特に制限はないが、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を有するもの、アルミノキサンおよびそれらの混合物を好ましく用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロビルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブロビルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1~5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアル

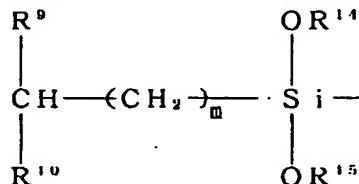
ミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブロビルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(C) 第3成分(電子供与性化合物)

本発明のブロビレンランダム共重合体を製造するには、

(C) 電子供与性化合物が用いられる。この(C)電子供与性化合物としては、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。このうち、重合活性および立体規則性の面から、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、エーテル類およびエスチル類を用いることが好ましく、特にSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。このSi-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブロキシシラン、テトライソブロキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソブロビルジメトキシシラン、ジイソブロビルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブロビルイソブチルジメトキシシラン、ジ-t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、t-ブチルプロビルジメトキシシラン、t-ブチルイソブロビルジメトキシシラン、t-ブチルブロキシシラン、t-ブチルイソブチルジメトキシシラン、t-ブチル(t-s-ブチル)ジメトキシシラン、t-ブチルアミルジメトキシシラン、t-ブチルヘキシルジメトキシシラン、t-ブチルヘブチルジメトキシシラン、t-ブチルオクチルジメトキシシラン、t-ブチルノニルジメトキシシラン、t-ブチルデシルジメトキシシラン、t-ブチル(3,3,3-トリフルオロメチルブロビル)ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルブロビルジメトキシシラン、シクロベンチル-t-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブロビルトリメトキシシラン、イソブロビルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、s-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリメトキシシラン、シク

ロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロベンチルトリメトキシシラン、シクロベンチル(t-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロビル(t-ブトキシ)ジメトキシシラン、t-ブチル(t-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロポキシジメトキシシラン、テキシル(t-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキ



【0038】(式中、R⁹～R¹¹は水素原子または炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。R¹¹及びR¹²は炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。R¹⁴及びR¹⁵は炭素数が1～20のアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。mは2以上の整数であり、nは2以上の整数である。)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。具体的には、R⁹～R¹¹としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、テキシル基等の分歧状炭化水素基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。これらのうち、好ましくは水素、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくは水素、メチル基、エチル基である。

【0039】R¹²およびR¹³としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、テキシル基等の分歧状炭化水素基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっていても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

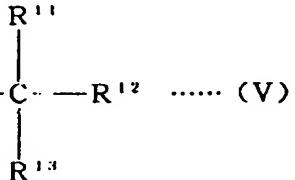
【0040】R¹⁴およびR¹⁵としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等の直鎖状もしくは分歧状のアルキル基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっていても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基

*シシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキシルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロベンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0036】また、有機ケイ素化合物として下記の一般式(V)

【0037】

【化1】



であり、特に好ましくはメチル基である。

【0041】上記の一般式(V)で示されるケイ素化合物の好ましい化合物としては具体的に、ネオベンチルn-プロピルジメトキシシラン、ネオベンチルn-ブチルジメトキシシラン、ネオベンチルn-ベンチルジメトキシシラン、ネオベンチルn-ヘキシルジメトキシシラン、イソブチルn-プロピルジメトキシシラン、イソブチルn-ブチルジメトキシシラン、イソブチルn-ベンチルジメトキシシラン、イソブチルn-ヘキシルジメトキシシラン、イソブチルn-ヘブチルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルプロピルn-プロピルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルブチルn-ブチルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルベンチルn-ブチルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルヘキシルn-ブチルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルヘブチルn-ブチルジメトキシシラン、イソベンチルn-ブチルジメトキシシラン、イソベンチルn-ベンチルジメトキシシラン、イソベンチルn-ヘキシルジメトキシシラン、イソベンチルn-ヘブチルジメトキシシラン、イソベンチルn-オクチルジメトキシシラン、ジイソベンチルジメトキシシラン、ジイソヘキシルジメトキシシラン、ジイソヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。

特に好ましい化合物の具体例としては、ネオベンチルn-プロピルジメトキシシラン、ネオベンチルn-ベンチルジメトキシシラン、イソベンチルn-オクチルジメトキシシラン、ジイソベンチルジメトキシシラン、ジイソヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。

【化1】

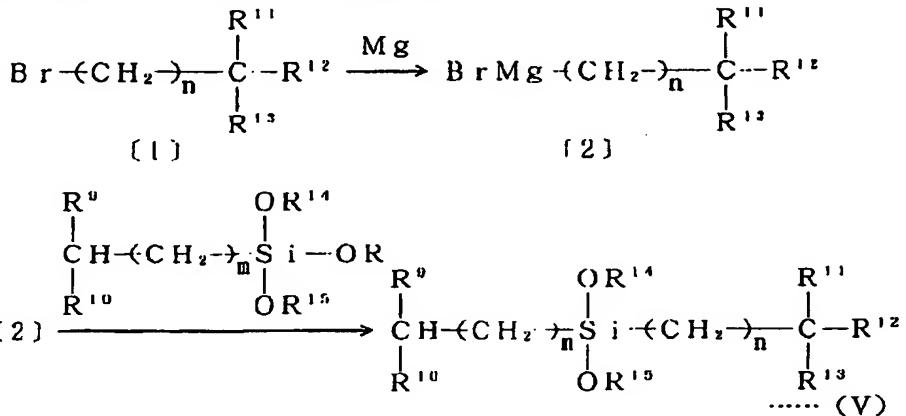
【0038】(式中、R⁹～R¹¹は水素原子または炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。R¹¹及びR¹²は炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。R¹⁴及びR¹⁵は炭素数が1～20のアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。mは2以上の整数であり、nは2以上の整数である。)で表される有機ケイ素化合物が挙げられる。具体的には、R⁹～R¹¹としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、テキシル基等の分歧状炭化水素基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。これらのうち、好ましくは水素、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくは水素、メチル基、エチル基である。

【0039】R¹²およびR¹³としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、テキシル基等の分歧状炭化水素基、シクロブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっていても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

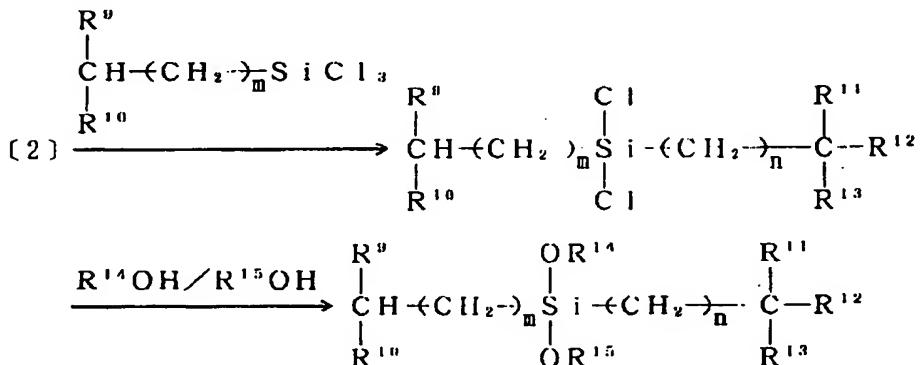
【0040】R¹⁴およびR¹⁵としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等の直鎖状もしくは分歧状のアルキル基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっていても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基

シランが挙げられ、さらに好ましい化合物の具体例としては、ネオベンチル α -ベンチルジメトキシシラン、ジイソベンチルジメトキシシランが挙げられる。

【0042】上記の一般式 (V) で示されるケイ素化合物*



または



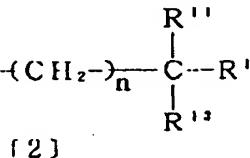
【0044】この合成経路において、原料化合物〔1〕は市販されているか、または公知のアルキル化、ハログン化等により得ることができる。化合物〔1〕に対し、公知のグリニャール反応により、一般式(V)で表される有機ケイ素化合物を得ることができる。これらの有機ケイ素化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0045】空素含有化合物の具体例としては、2, 6-ジイソプロビルビペリジン、2, 8-ジイソプロビル-4-メチルビペリジン、N-メチル2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジンなどの2, 6-置換ビペリジン類；2, 5-ジイソプロビルアゾリジン、N-メチル2, 2, 5, 5-テトラメチルアゾリジンなどの2, 5-置換アゾリジン類；N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類；1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等が挙げられる。

* 物は、任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路は、下記のとおりである。

[0043]

〔化2〕



[2]

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^9 \\
 | \\
 \text{C} \text{---} \text{H} \leftarrow \text{C} \text{---} \text{H}_2 \text{---} \xrightarrow{n} \text{S} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}^{14} \\
 | \\
 \text{R}^{10} \qquad \qquad \qquad \text{O} \text{---} \text{R}^{15} \\
 \text{R}^{11} \\
 | \\
 \text{C} \text{---} \text{R}^{12} \\
 | \\
 \text{R}^{13} \\
 \cdots \cdots \quad (\text{V})
 \end{array}$$

【0046】リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト、トリn-プロビルホスファイト、トリイソプロビルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類等である。酸素含有化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 6, 6-テトラエチルテトラヒドロフランなどの2, 6-置換テトラヒドロフラン類；1, 1-ジメトキシ-2, 3, 4, 5-テトラクロロシクロベントクシエン、9, 9-ジメトキシフルオレン、ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

＜固体触媒成分の調製方法＞前記（A）の固体触媒成分の調製方法としては、上記の（a）マグネシウム化合物、（b）チタン化合物、（c）電子供与体、および必要に応じて（d）ケイ素化合物を、温度を除き通常の方法で接触させればよく、接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在

19 下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカン、エチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0047】ここで、チタン化合物は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.5～100モル、好ましくは、1～50モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、上記の電子供与体は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.01～10モル、好ましくは、0.05～1.0モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性や立体規則性が不十分となることがある。さらに、ケイ素化合物を用いるときは、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.001～100モル、好ましくは、0.005～5.0モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されず、かつ生成ポリマー中の微粉量が多くなることがある。

【0048】上記の(a)～(d)成分の接触は、全成分を加えた後、120～150℃、好ましくは125～140℃の温度範囲にて行う。この接触温度が前記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。また、接触は、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。このときの圧力は、溶媒を使用する場合はその種類、接触温度などにより、その範囲は変化するが、通常、0～50kg/cm² G、好ましくは0～10kg/cm² Gの範囲にて行う。また、接触操作中は、接触の均一性および接触効率の面から攪拌を行うことが好ましい。

【0049】さらに、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させることが好ましい。接触操作において溶媒を使用するときは、チタン化合物1モルに対して、通常、5000ミリリットル以下、好ましくは、10～1000ミリリットルの溶媒を使用する。この比が前記範囲を逸脱すると接触の均一性や接触効率が悪化することがある。

【0050】以上の接触で得られた固体触媒成分は、100～150℃、好ましくは120～140℃の温度にて不活性溶媒で洗浄する。この洗浄温度が上記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、テトラクロロエタン、クロロフルオロ炭素類などのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素が好ましく使用される。

【0051】洗浄方法としては、特に制限はないが、デカンテーション、濾過などの方式が好ましい。不活性溶媒の使用量、洗浄時間、洗浄回数についても特に制限はないが、マグネシウム化合物1モルに対して、通常、100～100000ミリリットル、好ましくは、1000～50000ミリリットルの溶媒を使用し、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。この比が前記範囲を逸脱すると洗浄が不完全になることがある。

10 【0052】このときの圧力は、溶媒の種類、洗浄温度などにより、その範囲は変化するが、通常、0～50kg/cm² G、好ましくは、0～10kg/cm² Gの範囲にて行う。また、洗浄操作中は、洗浄の均一性および洗浄効率の面から攪拌を行うことが好ましい。なお、得られた固体触媒成分は、乾燥状態または炭化水素などの不活性溶媒中に保存することもできる。

<共重合方法>本発明におけるエチレンとプロピレンの共重合の方法としては、気相重合法、溶液重合法、スラリー重合法、パルク重合法などのいずれの方法であってもよいが、共重合体【A】又は【B】を製造する重合方法としては、共重合成分が溶出することなくポリプロピレン系共重合体中に取り込まれ、消費オレフィンに対する収率が高く工業上有利である気相重合法が好ましい。また、触媒成分の使用量については、特に制限はないが、前記(A)成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.00005～1ミリモルが用いられ、(B)成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタンの原子比が通常1～1000、好ましくは10～500が用いられる。

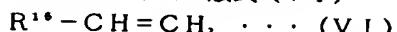
20 【0053】この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、(C)第3成分として有機ケイ素化合物等の電子供与性化合物を用いるときは、(C)電子供与性化合物/(B)有機アルミニウム化合物モル比が、通常0.001～5.0、好ましくは0.01～2.0、より好ましくは0.05～1.0が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性および立体規則性が得られないことがある。ただし、以下に述べる予備重合を行う場合は、さらに低減することができる。

30 【0054】さらに、本発明においては、重合活性、立体規則性および重合体パウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記(A)固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物および必要に応じて(C)電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常1～100℃の範囲の温度において、常圧ないし50kg/cm² G程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、プロピレンとコモノマーであるエチレンを本重合させる。予備重合に用いられるオレフィン

40

50

としては、下記一般式 (V I)



で表される α -オレフィンが好ましい。

【0054】上記の一般式 (V I)において、 R^{10} は水素原子または炭化水素基であって、炭化水素基は飽和基や不飽和基であってもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、ビペリレン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。前記オレフィンの中では、特にエチレン、プロピレンが好適である。

【0055】本発明においては、重合条件は、重合方法で異なるが、気相重合法について例示すれば、前記の触媒を用いて、重合温度は、好ましくは50～100°C、さらに好ましくは60～90°Cの範囲である。この時の重合温度が50°C以下の場合は製造されるプロピレン系共重合体の透明性が低下することがある。重合圧力は1～100kg/cm² G、好ましくは1～50kg/cm² Gの範囲であり、プロピレンとエチレンの混合ガスを導入しながら重合する。重合時間は原料のプロピレンとエチレンの重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～10時間程度である。プロピレンとエチレンの混合比は、重合温度、圧力などにより左右され一概に定めることができないが、共重合体 [A] と共重合体 [B] のエチレン含量が異なるように混合比を調節することが好ましい。通常、共重合体 [A] を製造する場合は、プロピレン/エチレンの体積比 (v o l / v o l) が (50/1)～(5/1)、好ましくは、(30/1)～(7/1) である。また、共重合体 [B] を製造する場合は、プロピレン/エチレンの体積比 (v o l / v o l) が (8/1)～(3/2)、好ましくは、(4/1)～(2/1) である。

【0056】共重合体の分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、本発明においては、前記触媒成分の (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにプロピレンとエチレンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、プロピレンとエチレンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

【4】プロピレン系共重合体の製造方法

次に、本発明のプロピレン系共重合体の製造方法について述べる。

【0057】本発明のプロピレン系共重合体の製造方法

としては、前記のプロピレン-エチレン共重合体 [A] 及び [B] をブレンドする方法が挙げられる。ブレンドする方法としては、パンバリーミキサーや二軸混練機等でパウダーブレンドしてもよく、または重合槽にて前記共重合体を重合してブレンドするリアクターブレンドでもよいが、生産性の効率がよいこと及び得られるプロピレン系共重合体の柔軟性等が優れることから、リアクターブレンドが好ましい。

【0058】リアクターブレンドとしては、プロピレン及びエチレンを多段で共重合させるプロピレンプロック共重合法により製造する方法が挙げられる。具体的には、前記のプロピレン-エチレン共重合体 [A] 及び [B] を、プロピレン及びエチレンを用い、多段重合する製造方法が挙げられる。例えば、前記エチレン-プロピレン共重合体 [A] を一段目で重合し、エチレン-プロピレン共重合体 [B] を二段目で重合する製造方法が挙げられる。[A] と [B] は、一段目重合と二段目重合のどちらで重合してもよいが、[A] を一段目重合し、[B] を二段目重合することが好ましい。また、多段重合における重合方法としては、回分式重合や連続重合のどちらも適用可能である。

【0059】多段重合における一段目及び二段目の重合条件としては、前記の重合条件が挙げられる。必要に応じて、水素等の分子量調節剤を添加してもよい。また、共重合体 [A] と [B] の割合は、重合時間や重合圧力により調節すればよい。本発明のプロピレン系共重合体においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

【0060】本発明のプロピレン系共重合体は、他のポリプロピレン系樹脂と配合して使用することができる。他のポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレン単独重合体、プロピレン以外の α -オレフィン含有量 (α -オレフィンは、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン等の1種類以上からなる) が15wt%以下のポリプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、または、プロピレンプロック共重合体、ランダムプロック共重合体などが挙げられる。また、配合に際しては、必要に応じて従来のポリオレフィンに用いられている公知の酸化防止剤や中和剤、帯電防止剤、耐候剤、アンチプロッキング剤等を添加することができる。

【II】 成形体

本発明の成形体は、前記のプロピレン系共重合体を、射出成形や押出成形や熱成形など各種成形法により成形して得られる成形体である。成形体としては、特にフィルム、シート、繊維が柔軟性や良好な透明性を有しており、好適である。また、成形体には、二次加工として延伸処理等を行ってもよい。例えば、延伸処理を行った成形体としては、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、繊維などが挙げられる。本発明におけるフィルムは、前記のプロピレン系共重合体を製膜して得られるフィルムであり、透明性に優れるという利点がある。本発明におけるフィルムは、通常、ヘイズが15%以下である。好ましくは、ヘイズが10%以下である。フィルムの製造方法としては特に制限ではなく、通常のTダイキャスト製膜法等が挙げられる。すなわち、前記のプロピレン系共重合体のパウダーに必要に応じて各種の添加剤を処方し、混練機にて押出し造粒し、ペレット化し、Tダイキャスト製膜することができる。通常、本発明のプロピレン系共重合体を、Tダイキャスト製膜法により、引取速度が50m/minまたはこれ以上の高速製膜条件においても、厚みが10~500μmのフィルムを得ることができる。また、前述の好ましい特性を有することから、共押出製膜法による積層フィルムの製造に際して、その少なくとも一層成分としても好適に使用できる。また、他の樹脂との押出ラミネーションあるいは共押出成形等により複層化して使用することもできる。製膜法は、大型製膜機により高速製膜が実施されるTダイキャスト製膜法が好ましいが、特にこれに限らず、溶融押出成形法によりフィルムを製造できる方法であれば、どのような製膜法でもよい。

【0061】添加剤処方の具体例としては、下記の例を挙げることができる。

添加剤処方例 (A)

①酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガノックス10
10:1000 ppm

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガフォス16
8:1000 ppm

②中和剤

ステアリン酸カルシウム: 1000 ppm

③アンチブロッキング剤

富士シリシア社のシリカ系アンチブロッキング剤: 100 ppm

④スリップ剤

エルカ酸アミド: 250 ppm

添加剤処方例 (B)

①酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガノックス10
10:1000 ppm

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガフォス16
8:1000 ppm

②中和剤

ステアリン酸カルシウム: 1000 ppm

③アンチブロッキング剤

富士シリシア社のシリカ系アンチブロッキング剤: 2300 ppm

④スリップ剤

エルカ酸アミド: 500 ppm

【0062】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。最初に、本発明における測定方法について述べる。本発明の実施例及び比較例にて用いる測定方法は、以下の「樹脂特性評価法」及び「フィルム品質の評価法」である。

「樹脂特性評価法」

①¹³C-NMRによるα及びPの測定

¹³C-NMRのスペクトルは日本電子社製のJNM-E X400型NMR装置を使用し、以下の条件にて測定した。

20 <NMR測定条件>

試料濃度: 220 mg/NMR溶媒3 ml

NMR溶媒: 1、2、4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d6 = 90/10 (体積比)

測定温度: 130°C

パルス幅: 4.5°

パルス繰り返し時間: 4秒

積算回数: 4000回

得られたプロピレン系ランダム共重合体の各シグナルの帰属を表1に示す。なお、Pはプロピレン単位、Eはエチレン単位を示す。従って、PPPは、プロピレン単位が3個連続していることを、また、EEEは、エチレン単位が3個連続していることを示している。

【0063】

【表1】

TREFカラム: GLサイエンス社製シリカゲルカラム
(4.6φ×150mm)

フローセル: GLサイエンス社製 光路長 1mm K
Brセル

送液ポンプ: センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ

バルブオーブン: GLサイエンス社製 MODEL 55
4オーブン

TREFオーブン: GLサイエンス社製

10 二系列温調器: 理学工業社製 REX-C100温調器
検出器: 液体クロマトグラフィー用赤外検出器

FOXBORO社製 MIRAN 1A CVF

10方バルブ: バルコ社製 電動バルブ

ループ: バルコ社製 500μリットルループ

2) 測定条件

溶媒: オルトジクロルベンゼン

試料濃度: 7.5g/リットル

注入量: 500μリットル

ポンプ流量: 2.0ミリリットル/分

20 検出波数: 3.41μm

カラム充填剤: クロモソルブP (30~60メッシュ)

カラム温度分布: ±2.0°C以内

③極限粘度 [η]

135°C、テトラリン溶媒中にて測定した。

【0066】重合体[B]の[η]は、以下の計算式により算出した。

$$[\eta]_n = ([\eta]_a - [\eta]_a \times W_a) / (1 - W_a)$$

ただし、重合体[A]の極限粘度[η]aは、サンプリ

30 ングした試料を前記のように測定した。重合体[A]の重量分率Waは収量から計算して求めた。重合体[B]の重量分率(1-Wa)は、収量から計算して求めた。プロピレンプロック共重合体の極限粘度[η]nは、最終生成物について前記のように測定した。

「フィルム品質の評価法」製膜したフィルムは全て温度40°Cにて24時間のアニール処理を行い、更に温度23±2°C、湿度50±10%で16時間以上の状態調節した後に同じ温度、湿度条件下で測定を行った。

①透明性(ヘイズ)

40 JIS K7105に従い測定した。

②耐衝撃性

東洋精機製作所製のフィルムインパクトスターにおいて1/2インチ衝撃頭を用いた衝撃破壊強度により評価した。結果は、○は優れている、△は普通、×は劣ると表記して示した。

③引張弾性率

JIS K7127に準拠した引張試験により以下の条件にて測定した。

【0067】クロスヘッド速度: 500mm/min

50 ロードセル: 10Kg

表1 婦属性表 (ppm)

番号	計算範囲	婦属性
(1)	45.1~47.3	PPP S _α α
(2)	37.7~38.3	S _α γ
(3)	37.4~37.7	S _α δ
(4)	33.2~33.4	EPE T _δ δ
(5)	30.9~31.3	PPE T _β δ
(6)	30.3~30.5	PEEE S _γ δ
(7)	29.9~30.1	EEE S _δ δ
(8)	28.3~29.7	PPP T _β β
(9)	27.2~27.6	PEE S _β δ
(10)	24.0~25.0	PEP S _β β
(11)	21.3~22.7	P _β β
(12)	20.6~21.3	P _β β
(13)	19.8~20.6	P _β β

注)

化学シフト基準

S_δδのピークトップを30.01ppmとした

【0064】プロピレン系ランダム共重合体中のエチレン単位の含有量(α(重量%))は各シグナル強度から次式に従い算出した。

$$\alpha = 2X / (300 - X)$$

$$X = Et / (S \times 100)$$

$$Et = I_{EEE} + 2/3 (I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3 (I_{PPE} + I_{PEP})$$

$$S = I_{EPE} + I_{PPE} + I_{EEE} + I_{PPP} + I_{PEE} + I_{PEP}$$

$$I_{EPE} = I(4) \quad I_{PPP} = I(8)$$

$$I_{PPE} = I(5) \quad I_{PEE} = I(9)$$

$$I_{EEE} = I(7) / 2 + I(6) / 4 \quad I_{PEP} = I(10)$$

但し、例えばI(1)は表1におけるシグナル番号1のシグナル強度である。また、立体規則性指標(P(モル%))は次式から算出した。

$$P = I(11) / (I(11) + I(12) + I(13) - I(4) - I(5)) \times 100$$

このP値は共重合体分子鎖のプロピレン連鎖領域におけるトライアド単位のアイソタクチック分率である。なお、この式においてはmr領域に現れるPPE連鎖の中央のプロピレン単位のメチル炭素のシグナル強度をT_βδ(5番のシグナル)のシグナル強度により、rr領域に現れるEPE連鎖中のプロピレン単位のメチル炭素のシグナル強度をT_δδ(4番のシグナル)のシグナル強度により代用している。

②昇温分別クロマトグラフ(TREF)

温度135°Cに調節したTREFカラムに試料溶液を導入し、次いで速度5°C/hにて徐々に0°Cまで降温し、試料を充填剤に吸着させる。その後カラムを速度40°C/hにて135°Cまで昇温し、溶出曲線を得た。溶出量がピークを示すときの温度をTpとした。Wp、W0は得られた溶出曲線から求めた。以下に測定装置、及び測定条件を示す。

【0065】1) 測定装置

測定方向：マシン方向（MD）

④べたつき

触感で評価した。結果は、○は優れている、△は普通、×は劣ると表記して示した。

〔実施例1～5〕

（固体触媒成分の調整）窒素で置換した内容積5Lの攪拌器付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム160gを投入し、更に脱水処理したオクタンを60.0mL加えた。40°Cに加熱し、四塩化珪素24mLを加え20分攪拌し、ジブチルフタレートを16mL加えた。溶液を80°Cまで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて770mL滴下した。内温を125°Cとし2時間接触反応させた。その後、125°Cの脱水オクタンを用いて充分洗浄を行った。更に四塩化チタンを122.0mL加え、内温を125°Cとし2時間接触反応させた。その後125°Cの脱水オクタンを用いて充分洗浄を行い固体成分[A]を得た。

（予備重合）窒素で置換した内容積1Lの攪拌器付三つ口フラスコに固体成分[A]を48g投入し、更に脱水処理したヘブタンを400mL加えた。40°Cに加熱しトリエチルアルミニウム2.0mLとイソブチル-n-プロピルジメトキシシランを5.9mL加えた。これにプロピレンを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、脱水オクタンを用いて充分洗浄を行い触媒成分を得た。

（プロピレンブロック共重合体の製造）内容積5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、ポリブロピレンエチレンランダム共重合体パウダーを30g投入し、系内を窒素ガスで充分置換した後、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.5ミリモル及び前記固体触媒成分をチタン原子換算で0.01ミリモル投入し、エチレンとプロピレンを表4に示した容積比でフィードし、全圧を15.0kg/cm² Gとし、70°Cにて60分間重合を行い、プロピレン共重合体[A]を製造した。引き続き、系内の反応ガスをバージした後、[カ]測定用のサンプリングを行い、水素1.0kg/cm² G及びエチレンとプロピレンを表2に示した容積比でフィードし、全圧を15.0kg/cm² Gとし、70°Cにて表2に示した共重合量比になるように重合時間を調節してプロピレン共重合体[B]を製造し、プロピレンブロック共重合体を得た。前記の「樹脂特性評価法」に従い測定した。

〔0068〕得られたポリブロピレン共重合体を20mmφ押出機でペレット化し、統いて、20mmφでCPPフィルムを成形した。前記の「フィルム品質の評価法」に従い測定した。得られた結果を表2及び表3に示した。

〔比較例1～3〕

（固体触媒成分の調整）窒素で置換した内容積5Lの攪

拌器付三つ口フラスコにジエトキシマグネシウム160gを投入し、更に脱水処理したヘブタンを60mL加えた。40°Cに加熱し四塩化珪素24mLを加え、20分攪拌し、ジエチルフタレートを25mL加えた。溶液を80°Cまで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて470mL滴下した。内温を110°Cとし2時間接触反応させた。その後、90°Cの脱水ヘブタンを用いて充分洗浄を行った。更に四塩化チタンを770mL加え、内温を110°Cとし2時間接触反応させた。その後90°Cの脱水ヘブタンを用いて充分洗浄を行い固体成分[B]を得た。

（予備重合）窒素で置換した内容積1Lの攪拌器付三つ口フラスコに固体成分[B]を48g投入し、更に脱水処理したヘブタンを400mL加えた。10°Cに加熱しトリエチルアルミニウム2.7mLとシクロヘキシリメチルジメトキシシランを2.0mL加えた。これにプロピレンを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、脱水ヘブタンを用いて充分洗浄を行い触媒成分を得た。

（プロピレンブロック共重合体の製造）内容積5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、ポリブロピレンエチレンランダム共重合体パウダーを30g投入し、系内を窒素ガスで充分置換した後、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.5ミリモル及び前記固体触媒成分をチタン原子換算で0.01ミリモル投入し、エチレンとプロピレンを表4に示した容積比でフィードし、全圧を15.0kg/cm² Gとし、70°Cにて60分間重合を行い、プロピレン共重合体[A]を製造した。引き続き、系内の反応ガスをバージした後、[カ]測定用のサンプリングを行い、水素1.0kg/cm² G及びエチレンとプロピレンを表4に示した容積比でフィードし、全圧を15.0kg/cm² Gとし、70°Cにて表4に示した共重合量比になるように重合時間を調節してプロピレン共重合体[B]を製造し、プロピレンブロック共重合体を得た。前記の「樹脂特性評価法」に従い測定した。

〔0069〕得られたポリブロピレン共重合体を20mmφ押出機でペレット化し、統いて、20mmφでCPPフィルムを成形した。前記の「フィルム品質の評価法」に従い測定した。得られた結果を表4及び表5に示した。

〔比較例4、5〕

（プロピレンブロック共重合体の製造）内容積5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、ポリブロピレンパウダーを30g投入し、系内を窒素ガスで充分置換した後、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.5ミリモル及び比較例1、2と同様の固体触媒成分をチタン原子換算で0.01ミリモル投入し、水素5.0kg/cm² G及びプロピレン23.0kg/cm² Gを導入し、全圧28.0kg/cm² G、70°Cにおいて45分間重

合を行い、プロピレン単独重合体を製造した。引き続き、系内の反応ガスをバージした後、[η]測定用のサンプリングを行い、水素3.0 kg/cm² G及びエチレンとプロピレンを表4に示した容積比でフィードし、全圧を15.0 kg/cm² Gとし、70°Cにて表4に示した共重合量比になるように重合時間を調節してプロピレン共重合体[B]を製造し、プロピレンブロック共重合体を得た。前記の「樹脂特性評価法」に従い測定した。

【0070】得られたポリプロピレン共重合体を20mmφ押出機でペレット化し、続いて、20mmφでCPPフィルムを成形した。前記の「フィルム品質の評価法」に従い測定した。得られた結果を表4及び表5に示した。

〔比較例6〕

(プロピレンランダム共重合体の製造) 内容積5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、ポリプロピレン共重合体を得た。

* ロビレン-エチレンランダム共重合体パウダーを30g投入し、系内を窒素ガスで充分置換した後、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、ジシクロヘンチルジメトキシシラン0.5ミリモル及び実施例1と同様の固体触媒成分をチタン原子換算で0.01ミリモル投入し、水素1.0 kg/cm² G及びエチレンとプロピレンを表4に示した容積比でフィードし、全圧15.0 kg/cm² G、70°Cにおいて60分間重合を行い、プロピレン共重合体[A]を製造した。前記の「樹脂特性評価法」に従い測定した。

【0071】得られたポリプロピレン共重合体を20mmφ押出機でペレット化し、続いて、20mmφでCPPフィルムを成形した。前記の「フィルム品質の評価法」に従い測定した。得られた結果を表4及び表5に示した。

【0072】

【表2】

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
プロピレン共重合体A	水素量(kg/cm ² G)	1	1	1	1	1
	コモノマー種	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン
	フィードガス組成(vol%) (プロピレン/エチレン)	12/1	12/1	12/1	12/1	12/1
	[η] (dL/g)	2.07	1.96	2.02	1.88	2.16
	エチレン含有量(wt%) (α)	3.9	4	5.4	3.8	4.3
	Wp (wt%)	53.9	53.1	35.3	54.3	49.8
	W0 (wt%)	2.11	2.18	2.52	2.05	2.35
プロピレン共重合体B	(3+2α)/4	2.7	2.75	3.45	2.65	2.9
	重合体割合(wt%)	26.6	32.3	29.3	42.6	45.8
	水素量(kg/cm ² G)	1	1	1	1	1
	コモノマー種	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン
	フィードガス組成(vol%) (プロピレン/エチレン)	4/1	2/1	4/1	4/1	4/1
	[η] (dL/g)	2.41	2.09	2.36	2.22	2.32
	エチレン含有量(wt%)	16	23.5	15.6	15.5	15.7

【0073】

※※【表3】

表3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
フィルム物性	ヘイズ (%)	2.3	6	2.2	1.6	1.4
	引張弾性率(MPa)	419	383	316	254	218
	耐衝撃性	○	○	○	○	○
	べたつき	○	○	○	○	○

【0074】

【表4】

表4

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
プロピレン共重合体A	水素量(kg/cm ² G)	1	1	1	5	5	1
	コモノマー種	エチレン	エチレン	エチレン	—	—	エチレン
	フィードガス組成(vol%) (プロピレン/エチレン)	10/1	7/1	12/1	—	—	12/1
	[η] (dl/g)	1.24	1.61	1.89	1.3	1.3	1.92
	エチレン含有量(wt%) (α)	6.5	9.4	4.3	—	—	4.0
	Wp (wt%)	25.3	12.5	49.8	—	—	53.1
	W0 (wt%)	4.2	5.7	2.35	—	—	2.18
(3+2α)/4		4	5.45	2.9	—	—	2.75
プロピレン共重合体B	重合体割合(wt%)	50	44.4	63.4	62	21	—
	水素量(kg/cm ² G)	1	1	1	3	3	—
	コモノマー種	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	—
	フィードガス組成(vol%) (プロピレン/エチレン)	4/1	1/1	2/1	7/3	7/3	—
	[η] (dl/g)	2.24	3.15	2.74	1.7	1.7	—
	エチレン含有量(wt%)	21.9	40.4	21.2	24	25	—

【0075】

* * 【表5】

表5

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
フィルム物性	ヘイズ (%)	5.7	86.2	製膜不可	1.6	20.3	4.3
	引張弹性率(MPa)	223	268	—	143	1110	850
	耐衝撃性	△	○	—	○	△	△
	べたつき	×	×	—	×	○	○

【0076】

【発明の効果】本発明のプロピレンプロック共重合体は、透明性、常温衝撃性、低温衝撃性、柔軟性及びプロ

ッキング性のバランスに優れ、フィルム、シート又は繊維等に好適に使用できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA15X AA20 AA20X AA75
BA01 BB05 BB06 BB07 BC01
4J002 BB151 BB152 BP021 BP022
4J026 HA03 HA04 HA20 HA27 HA48
HB03 HB04 HB20 HB27 HB48
HE01
4J028 AA01A AA02A AA03A AB01A
AB02A AB03A AC04A AC06A
AC07A BA00A BA01A BA02B
BB00A BB01B BC05A BC06A
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC25B BC34B CA02C CA15A
CA16A CA20A CA27A CA28A
CB09A CB36A CB44A CB47B
CB47C CB63B CB63C CB74B
CB74C CB75B CB75C CB88B
CB88C CB92B CB93A DA01
DA02 DA03 DA04 DA05 DA08
DA09 DB02A DB03A DB04A
EA02 EB02 EB04 EC01 EC02
EC03 ED01 ED02 ED08 ED09
EF01 FA01 FA02 FA04 FA09
GA04 GA21 GA26
4J100 AA02P AA03Q CA04 FA09
FA37 JA11